

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problems Mailbox.**



## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **05182663 A**(43) Date of publication of application: **23 . 07 . 93**

(51) Int. Cl. **H01M 4/52**  
**H01M 4/32**

(21) Application number: **03359163**(22) Date of filing: **28 . 12 . 91**(71) Applicant: **YUASA CORP**

(72) Inventor: **ONISHI MASUHIRO**  
**OSHITANI MASAHIKO**

(54) **NICKEL ELECTRODE FOR ALKALINE STORAGE BATTERY AND ALKALINE STORAGE BATTERY USING THIS NICKEL ELECTRODE**

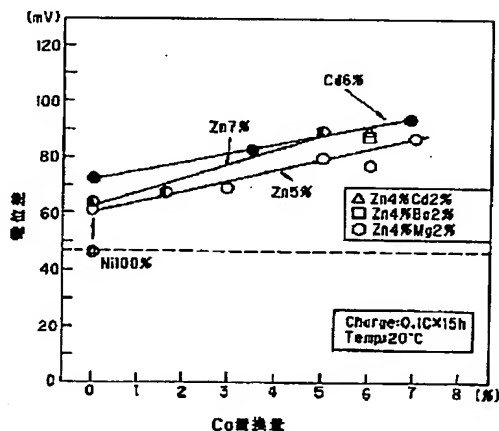
production of  $\gamma$ -NiOOH can be suppressed.

COPYRIGHT: (C)1993,JPO&amp;Japio

(57) Abstract:

**PURPOSE:** To provide a nickel electrode for an alkaline storage battery of high capacity with high performance and the alkaline storage battery of using this nickel electrode by specifying the volume of internal fine holes and a composition of a crystal lattice, in nickel hydroxide powder which is a main component of the electrode.

**CONSTITUTION:** The volume of internal fine holes of nickel hydroxide powder is 0.14ml/g or less, and further to provide a composition where a crystal lattice is partly replaced with Co and the other additive element by compounding. This replacing amount is set, by element ratio, Ni to 0.8 or more and 0.99 or less, Co to 0.01 or more and less than 0.20 and further a total amount of Co and the other additive element to 0.01 or more and less than 0.20. A degree of freedom of proton shift in a crystal is increased by partly replacing a nickel hydroxide crystal with Zn, Mg, Cd, Ba and Co, to improve a utilization factor of active material, and also



(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-182663

(43)公開日 平成5年(1993)7月23日

(51)Int.Cl.<sup>5</sup>

H 0 1 M 4/52

4/32

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

8520-4K

審査請求 未請求 請求項の数7(全 8 頁)

(21)出願番号

特願平3-359163

(22)出願日

平成3年(1991)12月28日

(71)出願人

000006688

株式会社ユアサコーポレーション

大阪府高槻市城西町6番6号

(72)発明者

大西 益弘

大阪府高槻市城西町6番6号 湯浅電池株式会社内

(72)発明者

押谷 政彦

大阪府高槻市城西町6番6号 湯浅電池株式会社内

(74)代理人

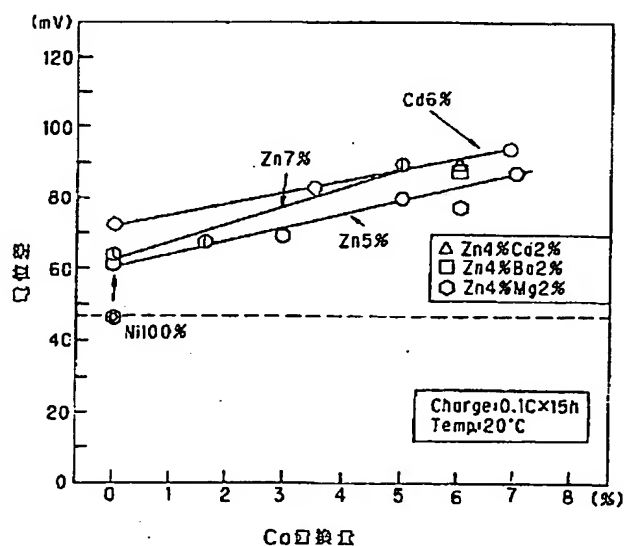
弁理士 開口 宗昭

(54)【発明の名称】 アルカリ蓄電池用ニッケル電極とこれを用いたアルカリ蓄電池

(57)【要約】

【目的】 内部細孔容積が0.14ml/g以下で特には0.10ml/g以下に調製されるニッケル電極用高密度水酸化ニッケル粉末につき、放電電位を低下させることなく高温における充電効率の低下を抑制すると共に、 $\gamma$ -Ni(OH)<sub>2</sub>生成による電極膨潤を防止したニッケル電極及びかかるニッケル電極を用いたアルカリ電池を提供する。

【構成】 亜鉛、マグネシウム、カルシウム、バリウム等によるニッケルの一部置換によって酸素発生電位を貴にでき、かつ充電電位への影響はない。これらの元素をコバルトと共に水酸化ニッケルに固溶元素として添加することにより、必要な電位差を生じさせることが可能となる。これら元素による水酸化ニッケル結晶の一部置換によって、水酸化ニッケルの結晶内部に歪が生じ、結晶内のプロトン移動の自由度が増加し、活物質の利用率を高めることができると共に、 $\gamma$ -Ni(OH)<sub>2</sub>の生成を抑制することが可能となるためである。

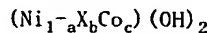


## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 水酸化ニッケル粉末を活物質粉末の主成分とするアルカリ蓄電池用ニッケル電極において、前記水酸化ニッケル粉末は内部細孔容積が0.14ml/g以下であり、かつ前記水酸化ニッケル粉末は結晶格子がCo及びその他の添加元素により複合的に一部置換された組織を有することを特徴とするアルカリ蓄電池用ニッケル電極。

【請求項2】 前記水酸化ニッケル粉末の結晶格子の添加元素による一部置換量は、元素比数においてNiが0.8以上0.99以下とされ、Coは0.01以上0.20未満とされ、さらにCoと他の添加元素の総量が0.01以上、0.20未満とされる請求項1に記載のアルカリ蓄電池用ニッケル電極。

【請求項3】 水酸化ニッケル粉末を活物質粉末の主成分とするアルカリ蓄電池用ニッケル電極において、前記水酸化ニッケル粉末の内部細孔容積が0.14ml/g以下であり、かつ前記活物質粉末が元素比数において以下に示す示性式を有することを特徴とするアルカリ蓄電池用ニッケル電極。



① X : Zn、Mg、Cd、Baの内1種以上

②  $a = b + c$

③  $0.02 \leq a \leq 0.20$ 、

④  $0.01 \leq c < 0.20$

【請求項4】 前記水酸化ニッケル粉末の細孔半径が15～30オングストロームであり、かつ比表面積が15～30m<sup>2</sup>/gである請求項1乃至請求項3の何れかに記載のアルカリ蓄電池用ニッケル電極。

【請求項5】 前記示性式に示すXが水酸化ニッケル結晶中で固溶状態で存在する請求項3記載のアルカリ蓄電池用ニッケル電極。

【請求項6】 水酸化ニッケル粉末を活物質粉末の主成分とするニッケル電極を用いたアルカリ電池において、前記水酸化ニッケル粉末は内部細孔容積が0.14ml/g以下であり、かつ前記水酸化ニッケル粉末は結晶格子がCo及びその他の添加元素により複合的に一部置換された組織を有することを特徴とするアルカリ蓄電池。

【請求項7】 水酸化ニッケル粉末を活物質粉末の主成分とするニッケル電極を用いたアルカリ蓄電池において、前記水酸化ニッケル粉末の内部細孔容積が0.14ml/g以下であり、かつ前記活物質粉末が元素比数において  $(\text{Ni}_{1-a}\text{X}_b\text{Co}_c)(\text{OH})_2$  (ただし、X : Zn、Mg、Cd、Baの内1種以上の元素の組み合わせ、 $a = b + c$ 、 $0.02 \leq a \leq 0.20$ 、 $0.01 \leq c < 0.20$ ) なる示性式を有するものとされ、さらに、前記水酸化ニッケル粉末の細孔半径が15～30オングストロームであり、かつ比表面積が15～30m<sup>2</sup>/gであることを特徴とするアルカリ蓄電池。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は活物質として水酸化ニッケル粉末を用いたアルカリ蓄電池用ニッケル電極およびかかる電極を用いたアルカリ蓄電池に関するものであり、特に水酸化ニッケル

粉末の一部が添加元素で置換されたアルカリ蓄電池用ニッケル電極およびかかる電極を用いたアルカリ蓄電池に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術とその問題点】 近年、ポータブルエレクトロニクス機器にあつては軽量・小型化が加速度的に進行し、これに伴いこれらのポータブルエレクトロニクス機器に用いられる電池についても軽量・小型化を図る必要があることから、高エネルギー密度化が強く要求されるようになってきている。

【0003】 このような電池の高エネルギー密度化対策は、主として電池に用いられる材料について、新素材を開発することを中心として進められている。例えば高多孔度を有する集電体や、活物質として内部細孔容積が0.1ml/g以下に調整された高密度水酸化ニッケル粉末を用いてエネルギー密度を大きくすることが検討され、さらには電極への添加剤の添加により、導電性を向上することが検討されている。

【0004】 ところで、ポータブルエレクトロニクス機器の小型化に伴い、放熱効率の悪化に起因する機器内の温度上昇の傾向が生じ、一方、ニッケル電極の充電効率は高温において低下するという傾向がある。

【0005】 これは、水酸化ニッケルは酸素過電圧が小さく、高温下では活物質である水酸化ニッケルの充電反応と酸素ガス発生反応との電位差が小さくなり、両反応が競合するためである。

【0006】 従来この高温下における水酸化ニッケルの充電効率の低下という問題の対策としては、水酸化ニッケルのニッケルの一部をコバルトで置換し、ニッケル電極の充電電位を卑な電位にすることによって、水酸化ニッケル充電反応と酸素ガス発生反応の電位差を大きくし、それにより水酸化ニッケル充電反応と酸素ガス発生反応が競合しないようにして、高温におけるニッケル電極の充電効率を向上するようにしていた。

## 【0007】

【発明が解決しようとする課題】 しかし、以上の従来のニッケル電極及びアルカリ電池においては次のような問題があった。すなわち、水酸化ニッケルへのコバルトの多量置換は、充電電位を卑にすると同時に放電電位をも卑な電位にし、電池出力低下の原因となるという問題がある。また、高密度水酸化ニッケル粉末は比表面積が小さく、また結晶構造における空孔容積も小さいという点で従来の活物質粉末と異なることから、一部をコバルトにより置換した高密度水酸化ニッケルを主たる活物質とした電極では電極膨潤の原因となる $\gamma$ -NiOOHが多量に生成されるという問題がある。

【0008】 したがって本発明は内部細孔容積が0.14ml/g以下で特に0.10ml/gニッケル以下に調製されるニッケル電極用高密度水酸化ニッケル粉末につき、放電電位を低下させることなく高温における充電効率の低下を抑制すると共に、 $\gamma$

-NiOOH生成による電極膨潤を防止したニッケル電極及びかかるニッケル電極を用いたアルカリ電池を提供することを目的とする。

【0009】

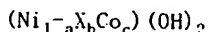
【課題を解決するための手段】本発明者等は上記課題を達成するべく種々検討し、活物質粉末主成分である水酸化ニッケルにコバルトとコバルト以外の元素を加えることにより酸素過電圧を高くするようにすれば、放電電位が卑にならない範囲で高温下における充電電位を高くすることができることを見出し、本発明に想到した。かかる点をさらに詳細に説明すれば、高温下における水酸化ニッケルの充電効率の低下は水酸化ニッケルの充電反応と酸素ガス発生反応の電位差が小さく、両反応が競合することによって起る。したがって、電位差を大きくすることによって、充電効率を向上することができる。かかる点から、水酸化ニッケルのニッケルの一部をコバルトで置換し、固溶体化することにより、充電反応電位を卑にすることができ、水酸化ニッケルの充電反応と酸素ガス発生反応の電位差とを大きくして、充電効率を向上することができる。その反面、コバルトによるニッケルの置換が多量になる場合には、電極放電電位も卑になることから、置換量を適切な量に制限する必要がある。

【0010】しかし、コバルト置換量を放電電位が卑にならないように制限する場合には、水酸化ニッケルの充電反応と酸素ガス発生反応間に十分な電位差を得ることができないことから、特に高温における充電効率についての問題が生じる。そこで、コバルト以外の元素を加えることにより酸素過電圧を高くするようにすれば、放電電位が卑にならない範囲で高温下における充電電位を高くすることができる。

【0011】すなわち本発明のアルカリ蓄電池用ニッケル電極は水酸化ニッケル粉末を活物質粉末の主成分とするアルカリ蓄電池用ニッケル電極において、前記水酸化ニッケル粉末は内部細孔容積が0.14ml/g以下であり、かつ前記水酸化ニッケル粉末は結晶格子がCo及びその他の添加元素により複合的に一部置換された組織を有することを特徴とする。

【0012】前記水酸化ニッケル粉末の結晶格子の添加元素による一部置換量は、元素比数においてNiを0.8以上0.99以下とし、Coを0.01以上0.20未満とし、さらにCoと他の添加元素の総量を0.01以上、0.20未満とするのが良い。

【0013】また本発明のアルカリ蓄電池用ニッケル電極は、水酸化ニッケル粉末を活物質粉末の主成分とするアルカリ蓄電池用ニッケル電極において、前記水酸化ニッケル粉末の内部細孔容積が0.14ml/g以下であり、かつ前記活物質粉末が元素比数において以下に示す示性式を有することを特徴とするものである。



① X : Zn, Mg, Cd, Ba の内 1 種以上

②  $a = b + c$

③  $0.02 \leq a \leq 0.20$ ,

④  $0.01 \leq c < 0.20$

【0014】前記水酸化ニッケル粉末の細孔半径は15～30nmとし、かつ比表面積は15～30m<sup>2</sup>/gとするのがよい。

【0015】前記示性式に示すXは水酸化ニッケル結晶中で固溶状態で存在する。これにより水酸化ニッケル結晶中におけるプロトン移動の自由度が確保されて、電極膨潤が防止される。

【0016】加えて本発明のアルカリ蓄電池は水酸化ニッケル粉末を活物質粉末の主成分とするニッケル電極を用いたアルカリ電池において、前記水酸化ニッケル粉末は内部細孔容積が0.14ml/g以下であり、かつ前記水酸化ニッケル粉末は結晶格子がCo及びその他の添加元素により複合的に一部置換された組織を有することを特徴とする。

【0017】さらにまた本発明のアルカリ蓄電池は水酸化ニッケル粉末を活物質粉末の主成分とするニッケル電極を用いたアルカリ蓄電池において、前記水酸化ニッケル粉末の内部細孔容積が0.14ml/g以下であり、かつ前記活物質粉末が元素比数において(Ni<sub>1-a</sub>X<sub>b</sub>Co<sub>c</sub>)(OH)<sub>2</sub> (ただし、X : Zn, Mg, Cd, Ba の内 1 種以上の元素の組み合わせ、 $a = b + c$ 、 $0.02 \leq a \leq 0.20$ 、 $0.01 \leq c < 0.20$ ) なる示性式を有するものとされ、さらに、前記水酸化ニッケル粉末の細孔半径が15～30nmであり、かつ比表面積が15～30m<sup>2</sup>/gであることを特徴とする。

【0018】

【作用】亜鉛、マグネシウム、カドミウムおよびバリウム等によるニッケルの一部置換によって酸素発生電位を貴にすることができ、充電電位への影響はない。したがって、これらの元素をコバルトと共に水酸化ニッケルに固溶元素として添加することにより、必要な電位差を生じさせることが可能となる。

【0019】これは、これらの元素による水酸化ニッケル結晶の一部置換によって、水酸化ニッケルの結晶内部に歪を生じさせることができ、その結果結晶内のプロトン移動の自由度が増加し、活物質の利用率を高めることができると共に、 $\gamma$ -NiOOHの生成を抑制することが可能となるためである。言い換えれば、これらの元素による水酸化ニッケル結晶の一部置換によって、放電電位を低下させることなく高温における充電効率を向上させ、同時に $\gamma$ -NiOOHの生成を抑制することができる。

【0020】

【実施例】次に本発明の実施例を説明する。

【0021】実施例1

(1) 水酸化ニッケル結晶の置換元素添加による固溶体化

① 温度40～60℃で硫酸ニッケル水溶液と硫酸亜鉛(Zn)水溶液を混合した。

② 次に以上により得られた混合溶液に水酸化ナトリウム水溶液を滴下・攪拌しつつ、pHを常時11～14の範囲にコントロールしながら、バリウムの固溶体化した水酸化ニッケルを析出させた。ここでこのようにpHを常時11～14の範囲にコントロールするのは、高濃度アルカリ溶液を用いてpHが14を越える場合に

は、水酸化ニッケルが無秩序に析出し、得られる水酸化ニッケル粉末の空隙容積が増大するからである。同様の観点から、溶液の温度も40～60℃に設定される。以上により得られた水酸化ニッケル粒子の内部細孔容積は0.11ml/gであった。

#### 【0022】(2)ニッケル電極の作製

- ①水酸化ニッケル粉末90wt%に一酸化コバルト粉末10wt%を混合した。
- ②次に以上の混合粉末に1wt%カルボキシメチルセルロース水溶液を加えて、流動性のあるペースト液を作製した。
- ③以上により得られたペースト液を多孔度95%の耐アルカリ繊維基板に所定量充填し、その後、乾燥・プレス成型することによって、ニッケル電極を作製した。

#### 【0023】(3)アルカリ蓄電池の作製

- ① 以上の(1)及び(2)のプロセスにより得られたニッケル電極を正極とし、
- ② 対極にカルシウム電極を用いてこれを組み合わせてケーシング内に配置し、
- ③ さらにそのケーシング内に比重1.28の水酸化カリウム水溶液を十分に注液して、流動する電解液を有するアルカリ蓄電池を得た。なお、以上においてニッケル電極は化成することなく蓄電池に組み込まれ、電解液を注入後1日以上放置される。それによりニッケル電極中のコバルト化合物は電解液中に完全に溶解した後再析出し、かかるコバルト化合物により集電体と活物質との間の導電性が保持される。したがって、ニッケル電極にはニッケル粉末やグラファイト粉末等の導電性付加剤が含有される必要はない。
- ④次に以上により得られた蓄電池を24時間放置し、
- ⑤一酸化コバルトを溶解再析出させた後、
- ⑥温度20℃において0.1CAで15時間充電し、終止電圧を1.00Vとして0.2CAで放電した。

【0024】さらに、Zn、Cd、Ba、Mg等の添加量を一定にし、Coを種々の添加量で添加して以上のプロセスにより蓄電池を作製し、同様に充放電を行った。

【0025】図1に以上の実施例により確認された水酸化ニッケルの平均充電電位と酸素発生電位との電位差の関係を示す。

【0026】図に示されるようにコバルトによる置換は水酸化ニッケルの充電反応の平均電位を低下させ、亜鉛およびカルシウムによる置換は酸素ガス発生の反応電位を高める傾向がある。

#### 【0027】実施例2

他は実施例1と全く同様にして、水酸化ニッケルに固溶させる添加金属としてZn、Cd、Mg、Baを用いこれらを単独に若しくは組み合わせて添加比率を種々に設定し、アルカリ蓄電池を得た。これらの蓄電池を電解液注液後24時間放置し、温度20℃において1.0CAの高電流密度で充電し、充電末期の極板における $\gamma$ -NiOOH生成量をX線回折によって測定した。さらにその時点における電極の一定方向の厚みを測定し、電極の最初の厚みとの差を電極膨張の評

価パラメータとした。 $\gamma$ -NiOOHの生成量と電極膨張との関係を図2に示す。なお、図2には各添加元素の添加量を併せて示す。

【0028】図に示されるように、添加元素(Zn、Cd、Ba、Mg)の添加量と $\gamma$ -NiOOHの生成と電極膨張とは相関関係があり、10%までの添加により電極膨張の抑制効果が認められる。ただし、固溶元素を過剰に添加する場合には、具体的には $(\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x)(\text{OH})_2$ における $x$ 値が $x \geq 0.1$ となる場合には、活物質である水酸化ニッケルのエネルギー密度が低下するのみならず、水酸化ニッケル結晶の固溶限界を越え、結晶に遊離層が生成されるという弊害がある。

【0029】なお、本発明の実施例は以上に限られるものではなく、例えば集電体と活物質との間の導電性を保持するために添加される添加剤は一酸化コバルトには限られず、 $\alpha$ -Co(OH)<sub>2</sub>、 $\beta$ -Co(OH)<sub>2</sub>、酢酸コバルトあるいは金属コバルト粉末等アルカリ電解液に溶解してCo(II)錯イオンを生成するものであれば良い。ただし、以上の中で $\alpha$ -Co(OH)<sub>2</sub>、 $\beta$ -Co(OH)<sub>2</sub>は一酸化コバルトと同様な効果を生じるが、金属コバルト粉末により得られる効果は二価コバルト化合物粉末の場合に比べ小さくなる傾向が認められる。

#### 【0030】実施例3

他は実施例1と同様にして表1に示す添加元素の組成で本発明を実施して液規則AAサイズ電池を作製した。かかる電池に、45℃において0.1CAで15時間充電し、終止電圧1.00Vとして0.2CAで放電した。その際の放電容量を温度20℃における放電容量と比較して図3に示す。

#### 【0031】

#### 【表1】

	実施例3-1	実施例3-2	実施例3-3	実施例3-4	実施例3-5	実施例3-6	実施例3-7
Ni(OH) <sub>2</sub> %	88	89	89	88	88	88	88
Zn(OH) <sub>2</sub> %	7	0	-	-	4	4	4
Cd(OH) <sub>2</sub> %	-	5	-	-	2	-	-
Ba(OH) <sub>2</sub> %	-	-	-	6	-	2	-
Mg(OH) <sub>2</sub> %	-	-	6	-	-	-	2
Co(OH) <sub>2</sub> %	5	6	5	6	6	6	6

【0032】図に示されるように水酸化ニッケル粉末の充電反応

の平均電位と酸素発生反応の電位の電位差が大きい実施例3-1, 3-2, 3-3のものは、45℃での充放電試験においても放電容量の低下が少なくっており、充電効率が改善されていることがわかる。したがってZn、Ba、Mg、Cd等の元素とコバルトを組み合わせ水酸化ニッケルのニッケルの一部とを置換することにより、コバルト単独の場合に発生する平均放電電位の低下を抑制できることがわかる。

#### 【0033】実施例4

他は実施例1と同様にして示性式(Ni<sub>1-a</sub>X<sub>b</sub>Co<sub>c</sub>)(OH)<sub>2</sub>のXとしてMgを用い、bを0.06、cを0.05として蓄電池を作製した。さらに同様にしてXとしてBaを用い、bを0.06、cを0.06として蓄電池を作製した。これらの各蓄電池につき温度を20℃として0.1Cで15時間充電を行い、さらに0.2Cで放電した。その際の電極電位と放電容量の変化の関係を示性式(Ni<sub>1-a</sub>X<sub>b</sub>Co<sub>c</sub>)(OH)<sub>2</sub>においてb、c=0、b=0、c=0.07とした比較例の蓄電池の場合と対比して示す。

【0034】図に示されるようにMg、Baには活物質利用率を向上させ、放電電位を貴にする作用が認められる。

【0035】なお、本発明の実施例は以上に限られるものではなく、例えば集電体と活物質との間の導電性を保持するために添加される添加剤は一酸化コバルトには限られず、α-Co(OH)<sub>2</sub>、β-Co(OH)<sub>2</sub>、酢酸コバルトあるいは金属コバルト粉末等アルカリ電解液に溶解してCo(II)錯イオンを生成するものであれば良い。ただし、以上の中でα-Co(OH)<sub>2</sub>、β-Co(OH)<sub>2</sub>は一酸化コバルトと同様な効果を生じるが、金属コバルト粉末により得られる効果は二価コバルト化合物粉末の場合に比べ小さくなる傾向が認められる。

#### 【0036】

【発明の効果】高性能で高容量なアルカリ蓄電池用ニッケル電極とこれを用いたアルカリ蓄電池を提供することができる。

#### 【図面の簡単な説明】

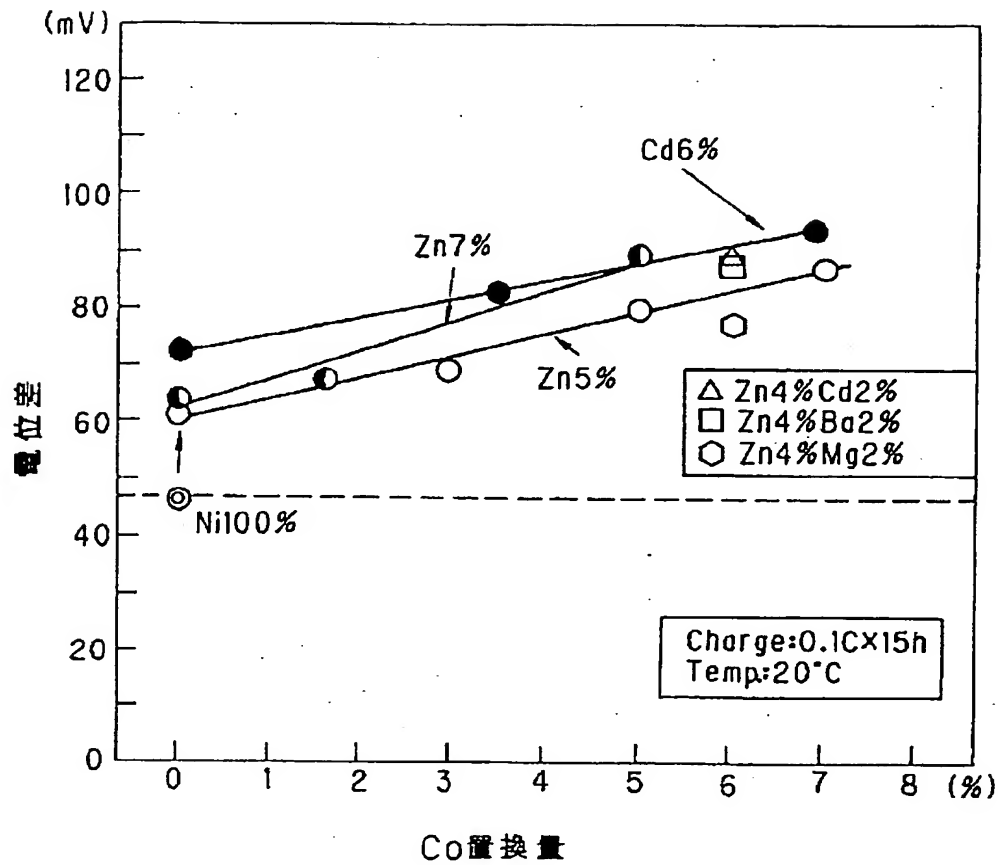
図1 異種金属で置換した水酸化ニッケルの平均充電電位と酸素発生電位の電位差の関係を示す。

図2 γ-NiOOH生成と電極膨潤の関係を示す。

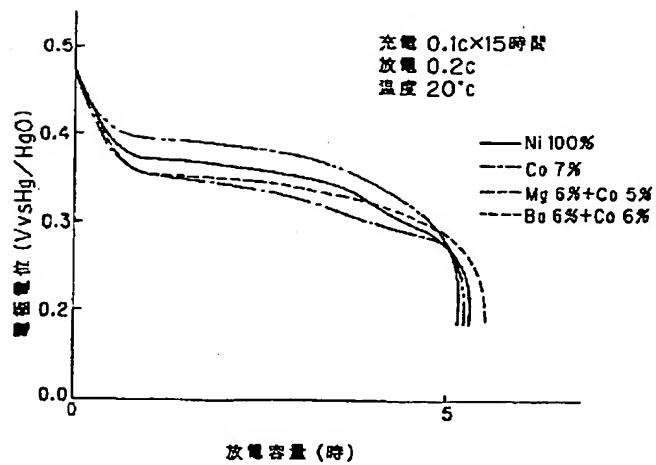
図3 20℃を基準としたときの45℃での充放電試験結果を示す。

図4 バリウムおよびマグネシウムで水酸化ニッケルのニッケルの一部を置換した活物質の放電曲線を示す。

【図1】

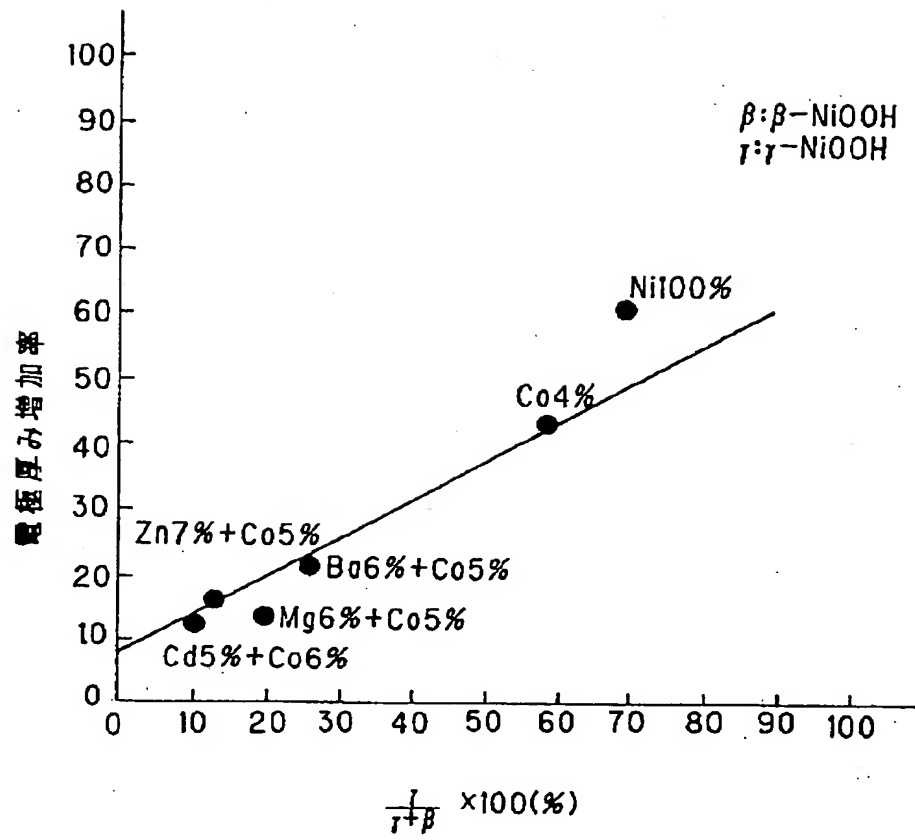


【図4】





【図2】



【図3】

